

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 6 日  
Date of Application:

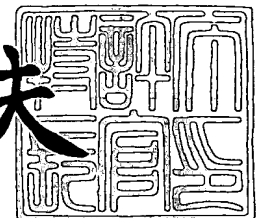
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 8 5 8 3 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 8 5 8 3 2 ]

出      願      人                      富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    4 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 5 0 7 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 31-2951

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 野口 高史

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100105647

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小栗 昌平

    【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

    【識別番号】 100105474

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 本多 弘徳

    【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

    【識別番号】 100108589

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 市川 利光

    【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一対の電極間に発光層が挟持された発光素子であって、発光層が、発光材料を含み空気より高い屈折率を有する発光領域と発光領域より低い屈折率を有する低屈折率領域とを含有することからなり、発光領域と低屈折率領域との境界面が電極との界面に対し平行でない部分を少なくとも有することを特徴とする発光素子。

【請求項 2】 発光領域と低屈折率領域との境界面が電極との界面に対し垂直であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 3】 低屈折率領域の媒体が空気であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の発光素子。

【請求項 4】 発光領域が有機化合物で形成される有機電界発光素子であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光取り出し効率に優れる発光素子に関する。特に、有機電界発光素子（有機 EL 素子）や無機電界発光素子（無機 EL 素子）等、発光部位の屈折率が空気の屈折率より高い自発光素子において光取り出し効率を向上した発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機 EL 素子や無機 EL 素子等の自発光素子は、フルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源やプリンター等の光源アレイ等の用途で有望視され、多くの開発が行われている。特に、有機化合物を使用した有機 EL 素子等の有機発光素子は、超薄型・軽量性、高速応答性、広視野角性、低電圧駆動などの特長を有し、容易に面状発光素子に適用し得るため、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子や書き込み光源アレイ等の新たな光デバイスとして有望な

素子である。

### 【0003】

有機EL素子や無機EL素子は優れた特徴を有しているが、一般に、発光層を含め素子を構成する各層の膜厚が薄く、屈折率が空気より高い。例えば、有機EL素子では、発光層など有機薄膜層の膜厚は10nm～200nmで、屈折率が1.6～2.1である。このため、発光した光の界面での全反射や干渉が起こり易く、その光取り出し効率は20%に満たず、大部分の光は損失している。

### 【0004】

この有機EL素子における光損失を図6を参照にして簡単に概観する。

有機EL素子は基本的には、図6に示すように、透明基板1の上に、透明電極2、発光層を含み2層又は3層からなる有機層2、及び背面電極4が積層された構成を有し、透明電極3から注入された正孔と背面電極4から注入された電子が有機層2で再結合し、蛍光性物質などを励起することにより発光するものである。そして、有機層2から発光した光は、直接、またはアルミニウムなどで形成される背面電極4で反射して、透明基板1から出射する。

しかしながら、図6に示すように、素子内部で発生した光は、屈折率の異なる隣接層界面に入射する角度によっては全反射を起こし、素子内部を導波してしまい外部に取り出すことができない(図6のLb、Lcの光)。この導波する光の割合は隣接層との相対屈折率で決まり、一般的な有機EL素子(空気( $n=1.0$ )/透明基板( $n \approx 1.5$ )/透明電極( $n \approx 2.0$ )/有機層( $n \approx 1.7$ )/背面電極)の場合には、大気(空気)に放出されず素子内部を導波する光の割合は約81%となる。すなわち、発光量全体の約19%しか有効に利用できないこととなる。

### 【0005】

このため、光取り出し効率を向上させるには、(a)透明基板/空気界面で全反射し「有機層+透明電極+透明基板」を導波する光(図6のLb)を取り出す、(b)透明電極/透明基板界面で全反射し「有機層+透明電極」を導波する光(図6のLc)を取り出す施策が必須である。

これらのうち、(a)に関しては、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板/

空気界面での全反射を防ぐ方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

また、（b）に関しては、透明電極/透明基板界面や発光層/隣接層界面を回折格子状に加工する方法（例えば、特許文献 2 や特許文献 3 参照）が提案されている。さらに、積層された有機層間の界面を凹凸に加工して発光効率を増加させる方法（例えば、特許文献 4 参照）も提案されている。例えば、上記の発光層/隣接層界面に回折格子を形成する方法は、隣接層が導電性媒体からなり、回折格子の凹凸の深さは発光層の膜厚に対して 4 0 % 程度で、凹凸のピッチと深さを特定の関係にすることで、導波光を取り出すものである。また、有機層間の界面に凹凸を形成する方法は、凹凸を挟んで隣接する層は導電性媒体からなり、発光層の膜厚に対する深さが 2 0 % 程度、界面の傾斜角が 3 0 ° 程度の凹凸を有機層間の界面に形成し、有機層同士の接合界面を大きくすることで発光効率を増大させるものである。

#### 【0 0 0 6】

##### 【特許文献 1】

米国特許第 4 7 7 4 4 3 5 明細書

##### 【特許文献 2】

特開平 1 1 - 2 8 3 7 5 1 号公報

##### 【特許文献 3】

特開 2 0 0 2 - 3 1 3 5 5 4 号公報

##### 【特許文献 4】

特開 2 0 0 2 - 3 1 3 5 6 7 号公報

#### 【0 0 0 7】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記方法は加工が難しく、また通電時に絶縁破壊を起こし易い等の問題があり、有用な光の取り出し方法の更なる開拓が発光素子の高効率化のために望まれる。

#### 【0 0 0 8】

したがって、本発明の目的は、発光部位の屈折率が空気の屈折率よりも高い自発光素子に対し、加工が容易で、絶縁破壊を起こすことのない、導波光の取り出

し方法を見出し、光取り出し効率に優れる発光素子を提供することにある。特に、「有機層＋透明電極」を導波する光の取り出し効率に優れる有機電界発光素子を提供することにある。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題は、下記（１）～（４）によって達成される。

（１） 一対の電極間に発光層が挟持された発光素子であって、発光層が、発光材料を含み空気より高い屈折率を有する発光領域と発光領域より低い屈折率を有する低屈折率領域とを含有することからなり、発光領域と低屈折率領域との境界面が電極との界面に対し平行でない部分を少なくとも有することを特徴とする発光素子。

（２） 発光領域と低屈折率領域との境界面が電極との界面に対し垂直であることを特徴とする上記（１）に記載の発光素子。

（３） 低屈折率領域の媒体が空気であることを特徴とする上記（１）または（２）に記載の発光素子。

（４） 発光領域が有機化合物で形成される有機電界発光素子であることを特徴とする上記（１）～（３）のいずれかに記載の発光素子。

#### 【0010】

すなわち、本発明では、発光層に発光領域より低い屈折率を有する低屈折率領域を意図的に導入することにより、導波光を取り出すことができ、発光効率を向上させることができる。

これらの関係を模式的に示す図１を用いて説明する。図１に示すように、発光層３に低屈折率領域５があると、発光領域８と低屈折率領域５との境界面にて光は屈折し、素子内部で導波する光の経路が変化する。発光領域８と低屈折率領域５との境界面に、電極との界面に対し平行でない面６があると、光の経路が変化する（点線→実線）ことにより界面（透明電極/透明基板界面や透明基板/空気界面）で全反射を起こさず光が素子外部に至ることが可能となる経路が存在することになる。このため本発明の発光素子では発光効率が向上すると推定される。

#### 【0011】



発光領域 8 と低屈折率領域 5 との境界面は、電極との界面に対し傾斜が大きいほど好ましく（具体的には  $60^\circ$  以上の傾斜が好ましく）、特に垂直であることが好ましい。これにより素子外部への光取り出し効率はさらに向上する。これは、発光領域と低屈折率領域との境界面が、電極との界面に対し垂直に近いほど、境界面で屈折した光の透明電極/透明基板界面や透明基板/空気界面に対する入射角（界面の法線と入射光の角度）が小さくなり、外界面で反射せず素子外部に至る光が増すためと推定される。

#### 【0012】

さらに、発光領域 8 に対する低屈折率領域 5 の屈折率の比（相対屈折率）は小さいほど、境界面での光の屈折が大きく、光の経路が素子外部に至る経路に変化しやすいため、好ましい。特に、低屈折率領域の媒体が空気であるのが望ましい。空気は、屈折率が 1.0 と低く、発光領域に対する屈折率比を小さくしやすい上、低屈折率領域の形成も発光層に簡易にできるので望ましい。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の発光素子の具体的態様について説明する。

本発明の発光素子は、一对の電極間に発光層が挟持された発光素子であり、発光層が、発光材料を含み空気より高い屈折率を有する発光領域と発光領域より低い屈折率を有する低屈折率領域とを含有することからなり、発光領域と低屈折率領域との境界面 6 及び 7 のうち、電極との界面に対し平行でない境界面 6 を少なくとも有する。

#### 【0014】

本発明の発光素子の例を図 2 及び図 3 の (a) ~ (i) に示す。図 2 及び図 3 の (a) ~ (i) において、発光素子は、透明基板 1 上に一对の電極（透明電極 2、背面電極 4）に挟持された発光層 3 を有する。発光層 3 で発光した光は、直接または背面電極 4 で反射して、透明基板 1 から出射する。発光層 3 は、発光領域 8 と低屈折率領域 5 とからなり、発光領域 8 と低屈折率領域 5 との境界面 6 は、電極（例えば、透明電極 2）との界面に対し平行ではない。

#### 【0015】

本発明の効果を得る上で低屈折率領域 5 は、透明電極 1 側及び背面電極 4 側のいずれの界面に接していても接していなくてもよい。具体的には、いずれの界面に接していてもよいし（図 2（a），（e））、いずれか一方の電極側の界面に接していてもよいし（図 2（b），（c），（f），（g），（i））、さらにいずれの電極側の界面とも接していなくてもよい（図 2（d））。なかでも、素子内部のいずれの導波光に対してもその経路を変化させ、素子の発光効率を向上させる上では、特にいずれの電極側の界面とも接しているのが好ましい。

#### 【0016】

また、発光領域 8 と低屈折率領域 5 との境界面 6 及び 7 のうち、電極との界面に対し平行でない境界面 6 は、電極との界面に対し垂直であってもよいし（図 2（a）～（d））、傾斜していてもよいし（図 2（e），（f））、曲面を形成していてもよい（図 2（g），（i））。なかでも、平行でない境界面 6 は、前述した理由により、電極との界面に対し、 $60^\circ$  以上傾斜しているのが好ましく、垂直であるのが特に好ましい。

さらに、低屈折率領域 5 は、発光層内に周期的に存在してもよい（図 2（h））。また、低屈折率領域 5 が一様な層として発光領域 8 に隣接していてもよい（図 2（i））。

#### 【0017】

低屈折率領域 5 の境界面 6 の高さ（発光層の膜厚方向の幅）は、発光素子としての他の性能を損なわず素子内部を導波する光を効率よく取り出す上で、発光層の膜厚に対して 50% 以上であることが好ましい。また、低屈折率領域 5 の幅は、該領域の境界面 6 の高さの 10 倍以上であることが好ましい。

#### 【0018】

低屈折率領域 5 を形成する媒体としては、空気又は発光領域 8 より低屈折率の有機、無機の化合物を用いることができる。また、Advanced Materials, 2001年, 1149に記載されているようなエアロゲルなども用いることができる。なかでも、前述した理由により、空気で形成することが好ましい。

発光領域 8 に対する低屈折率領域 5 の屈折率の比は、前述したように小さいほど好ましく、具体的にその屈折率比は、0.85 以下であることが好ましく、0.

7以下であることがより好ましい。

#### 【0019】

本発明の発光素子としては、発光層の発光材料が有機化合物からなる有機EL素子や無機化合物からなる無機EL素子が挙げられる。

以下、本発明の一実施形態として、有機EL素子を説明する。なお、無機EL素子についても、有機EL素子とは発光層の屈折率が異なるだけで、光取り出し効率の向上に対しては有機EL素子と同様な取り扱いが可能である。

#### 【0020】

有機EL素子の構成としては、基板支持体上に透明電極／発光層／背面電極、透明電極／発光層／電子輸送性層／背面電極、透明電極／ホール輸送性層／発光層／電子輸送性層／背面電極、透明電極／ホール輸送性層／発光層／背面電極、透明電極／発光層／電子輸送性層／電子注入層／背面電極、透明電極／ホール注入層／ホール輸送性層／発光層／電子輸送性層／電子注入層／背面電極等をこの順に積層した構成、これらを逆に積層した構成等が挙げられる。発光層は発光材料として蛍光発光性化合物及び／又は燐光発光性化合物を含有し、通常透明電極から発光が取り出される。発光層、電子輸送性層、電子注入層、ホール輸送性層、ホール注入層の各層は有機化合物からなる有機層であり、各層に用いる化合物の具体例については、例えば「月刊ディスプレイ」1998年10月号別冊の「有機ELディスプレイ」（テクノタイムズ社）等に記載されている。

#### 【0021】

本発明では、発光材料を含む発光領域より低い屈折率を有する低屈折率領域を発光層に設けるが、この低屈折率領域は、発光層を含む有機層全体にわたって設けてもよい。

低屈折率領域は、塗布や蒸着により形成した有機層に所定の形状の溝を設けた後、塗布やマスク用いた蒸着などによりその溝に発光領域より低屈折率な材料を充填することにより形成することができる。低屈折率領域を空気形成する場合、低屈折率材料を充填する工程が省略でき、簡易に低屈折率領域を形成することができ好ましい。

有機層に所定の形状の溝を設けるには、例えば、所定の凹凸を有する微細パタ

ーンをフォトリソグラフィーなどによる化学的エッチング、レーザーなどによる物理的エッチング、マスクを用いた真空蒸着やスパッタ等を、リフトオフ法や印刷法に設けて作製することができる。

#### 【0022】

また、仮支持体上に有機層を形成した複数の転写材料を利用して、基板上に剥離転写させて微細パターン状の有機層を形成することにより、低屈折率領域を設けることもできる。

微細パターン状有機層は、(i) 微細パターン状の開口部を有するマスク（微細マスク）を使用して形成してもよいし、(ii) 凹凸パターンが形成された転写材料の表面を基板に重ね合わせ、転写材料の凸部に形成された有機層を基板上に転写することで形成してもよい。凹凸パターンを転写材料の表面に形成するのは、仮支持体上に有機層を形成した転写材料の表面に所定のパターンの凹凸が形成された押圧部材を押圧することにより可能である。

#### 【0023】

図3に、上記(ii)の方法により微細パターン状有機層の形成工程を示す。まず、仮支持体10に有機層12a、12b、12cを形成した転写材料11a、11b、11c上を用意する（図3(a)）。次に、例えば、有機層12aを形成した転写材料11aを有機層12aが基板20に接触するように基板20に重ね合わせ、有機層12a形成面に対する裏面13aから表面に所定パターンの凸部23が形成された押圧部材30で押圧することにより、有機層20のうち凸部23のパターンに対応する部分を基板20に転写する（図3(b)、(c)）。同様な操作を有機層12b、12cが形成された転写材料11b、11cについても行うことで、基板20上に所定のパターン21a、21b、21cの有機層が形成される。パターン21a、21b、21cの間隔を変更することで、所望の間隔を有する低屈折率領域を形成することができる。

#### 【0024】

この方法において、低屈折率材料として空気以外の例えば発光層より低屈折率の有機化合物などを用いる場合には、該低屈折率材料からなる層を形成した転写材料をさらに用意して、上記と同様な操作で転写を行うことで、該低屈折率材料

からなる低屈折率領域を形成することができる。

また、有機層（12a, 12b, 12c）として異なる組成の有機層を用いることで、互いに発光色が異なる有機層が併置した多色有機EL素子を形成することもできる。

なお、この剥離転写法による微細パターン状の有機層の作製については、特願 2002-211120 等に詳しく記載されている。

#### 【0025】

次に、有機EL素子を構成する有機層、基板支持体、電極、素子の駆動方法などについて説明する。

##### （1）有機層

##### （a）発光層

発光層は少なくとも一種の発光性化合物を含有する。

発光性化合物は特に限定的ではなく、蛍光発光性化合物であっても燐光発光性化合物であってもよい。また蛍光発光性化合物及び燐光発光性化合物を同時に用いてもよい。

本実施形態においては、発光輝度及び発光効率の点から燐光発光性化合物を用いるのが好ましい。

#### 【0026】

蛍光発光性化合物としては、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタリイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、金属錯体（8-キノリノール誘導体の金属錯体、希土類錯体等）、高分子発光性化合物（ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等）等が使用できる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0027】

燐光発光性化合物は特に限定されることはないが、オルトメタル化錯体及びポルフィリン錯体が好ましい。ポルフィリン錯体の中ではポルフィリン白金錯体が好ましい。燐光発光性化合物は単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

## 【0028】

オルトメタル化錯体とは、例えば、山本明夫著「有機金属化学 基礎と応用」、150頁及び232頁、裳華房社（1982年）、H. Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」、71～77頁及び135～146頁、Springer-Verlag社（1987年）等に記載されている化合物群の総称である。

オルトメタル化錯体を形成する配位子は特に限定されないが、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体又は2-フェニルキノリン誘導体であるのが好ましい。これら誘導体は置換基を有してもよい。またこれらのオルトメタル化錯体形成に必須の配位子以外に他の配位子を有していてもよい。

オルトメタル化錯体を形成する中心金属としては、遷移金属であればいずれも使用可能であり、本実施形態ではロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム等を好ましく用いることができる。

## 【0029】

このようなオルトメタル化錯体を含む有機薄膜層は、発光輝度及び発光効率に優れている。オルトメタル化錯体については、特願2000-254171号公報に具体例が記載されている。

本実施形態で用いるオルトメタル化錯体は、Inorg. Chem., 30, 1685, 1991、Inorg. Chem., 27, 3464, 1988、Inorg. Chem., 33, 545, 1994、Inorg. Chim. Acta, 181, 245, 1991、J. Organomet. Chem., 335, 293, 1987、J. Am. Chem. Soc., 107, 1431, 1985等に記載の公知の方法により合成することができる。

## 【0030】

発光層中の発光性化合物の含有量は特に制限されないが、例えば0.1質量%～70質量%であるのが好ましく、1質量%～20質量%であるのがより好ましい。

## 【0031】

発光層は必要に応じてホスト化合物、ホール輸送材料、電子輸送材料、電氣的に不活性なポリマーバインダー等を含むしてもよい。なおこれらの材料の機能は1つの化合物により同時に達成できることがある。例えば、カルバゾール誘導体はホスト化合物として機能するのみならず、ホール輸送材料としても機能する。

## 【0032】

ホスト化合物とは、その励起状態から発光性化合物へエネルギー移動を起こし、その結果、該発光性化合物を発光させる機能を有する化合物である。

その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン化合物、ポルフィリン化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール等を配位子とする金属錯体、ポリシラン化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。ホスト化合物は1種単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

発光層におけるホスト化合物の含有量は0質量%～99.9質量%が好ましく

、0質量%～99.0質量%がより好ましい。

### 【0033】

ホール輸送材料は、陽極からホールを注入する機能、ホールを輸送する機能、及び陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば特に限定されず、低分子材料であっても高分子材料であってもよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン化合物、ポリフィリン化合物、ポリシラン化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよい。有機発光層におけるホール輸送材料の含有量は0質量%～99.9質量%が好ましく、0質量%～80.0質量%がより好ましい。

### 【0034】

電子輸送材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、及び陽極から注入されたホールを障壁する機能のいずれかを有しているものであれば特に限定されない。

その具体例としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体等の金属錯体、メタロフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール等を配位子とする金属錯体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、



ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。特開 2001-335776 号公報記載の化合物も用いることができる。これらは単独で使用しても 2 種以上を混合して使用してもよい。

発光層における電子輸送材料の含有量は 0 質量%～99.9 質量%が好ましく、0 質量%～80.0 質量%がより好ましい。

#### 【0035】

ポリマーバインダーとしては、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS 樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等が使用可能である。これらは 1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

ポリマーバインダーを含有する発光層は、湿式製膜法により容易に大面積に塗布形成することができる。

#### 【0036】

発光層の厚さは、駆動電圧の上昇を抑え、また素子の短絡を防ぐ上で、10 nm～200 nm とするのが好ましく、20 nm～80 nm とするのがより好ましい。

#### 【0037】

##### (b) ホール輸送性層

有機 EL 素子は、必要に応じて上記ホール輸送材料からなるホール輸送性層を有してよい。ホール輸送性層は上記ポリマーバインダーを含有してもよい。

ホール輸送性層の厚さは、駆動電圧の上昇を抑え、また素子の短絡を防ぐ上で、10 nm～200 nm とするのが好ましく、20 nm～80 nm とするのがより好ましい。

#### 【0038】

##### (c) 電子輸送性層

有機EL素子は、必要に応じて上記電子輸送材料からなる電子輸送性層を有してもよい。電子輸送性層は上記ポリマーバインダーを含有してもよい。

電子輸送性層の厚さは、駆動電圧の上昇を抑え、また素子の短絡を防ぐ上で、10nm～200nmとするのが好ましく、20nm～80nmとするのがより好ましい。

#### 【0039】

##### (d) ホール注入層、電子注入層

有機EL素子は、さらに必要に応じてホール注入層や電子注入層を有していてもよく、ホール注入層には上記ホール輸送性材料を、電子注入層には上記電子輸送性材料を用いることができる。

#### 【0040】

##### ー有機層の形成ー

有機層は容易に大面積に形成することができるので湿式製膜法により形成するのが好ましい。この場合、有機層の材料を溶解して塗布液を調製するのに用いる溶剤は特に制限はなく、ホール輸送材料、オルトメタル化錯体、ホスト化合物、ポリマーバインダー等の種類に応じて適宜選択することができる。例えば、ハロゲン系溶剤（クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等）、ケトン系溶剤（アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、n-プロピルメチルケトン、シクロヘキサノン等）、芳香族系溶剤（ベンゼン、トルエン、キシレン等）、エステル系溶剤（酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン、炭酸ジエチル等）、エーテル系溶剤（テトラヒドロフラン、ジオキサン等）、アミド系溶剤（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。

#### 【0041】

複数の有機層を形成する場合、前述した剥離転写法以外に蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、ディッピング、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等の湿式製膜法、印刷法等を併用することもできる。

**【0042】****(2) 基板支持体**

基板支持体は、ジルコニア安定化イットリウム（YSZ）、ガラス等の無機材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルやポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン、テフロン（登録商標）、ポリテトラフルオロエチレンーポリエチレン共重合体等の高分子材料、アルミ箔、銅箔、ステンレス箔、金箔、銀箔等の金属箔やポリイミド、液晶性ポリマーのプラスチックシート等からなるものであってよい。

**【0043】**

壊れにくさ、折り曲げやすさ、軽さ等の観点から、可撓性のある基板支持体を用いるのも好ましい。このような可撓性のある基板支持体を形成する材料としては、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性及び加工性に優れ、且つ低通気性及び低吸湿性であるポリイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、金属箔（アルミ箔、銅箔、ステンレス箔、金箔、銀箔等）、液晶性ポリマーのプラスチックシート、フッ素原子を含む高分子材料（ポリクロロトリフルオロエチレン、テフロン（登録商標）、ポリテトラフルオロエチレンーポリエチレン共重合体等）等が好ましい。

**【0044】**

電極を形成して発光素子を作製したときに短絡しない可撓性基板支持体として、金属箔の片面又は両面に絶縁層を設けた基板支持体が好ましい。金属箔は特に限定されず、アルミニウム箔、銅箔、ステンレス箔、金箔、銀箔等の金属箔を用いることができる。なかでも加工の容易さ及びコストの観点からアルミ箔又は銅箔が好ましい。絶縁層は特に限定的でなく、例えば無機酸化物や無機窒化物等の無機物や、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ（クロロトリフルオロエチレ

ン)、ポリイミド等のプラスチックにより形成することができる。

#### 【0045】

基板支持体の形状、構造、大きさ等は有機薄膜素子の用途及び目的に応じて適宜選択することができる。形状は板状とするのが一般的である。構造は単層構造であっても積層構造であってもよい。基板支持体は単一の部材で形成しても、2以上の部材で形成してもよい。

また、基板支持体としては、透明基板であっても、不透明基板であってもよい。但し、発光を支持体側から取り出す場合、基板支持体は無色透明又は有色透明であるのが好ましく、光の散乱、減衰を抑える観点から無色透明が好ましい。

#### 【0046】

基板支持体は、素子作製時や使用時の熱等で電極や有機層が剥がれるのを防ぎ、耐久性を向上させる上で、その熱線膨張係数が $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるのが好ましい。熱膨張係数は、一定速度で加熱し、試料の長さの変化を検知する方法で測定され、主にTMA法により測定される。

#### 【0047】

また、基板支持体として金属箔に絶縁層を設けたものを使用する場合に、絶縁層の熱線膨張係数も $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるのが好ましい。

熱線膨張係数が $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の絶縁層を形成する材料としては、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化銅等の金属酸化物や、窒化珪素、窒化ゲルマニウム、窒化アルミニウム等の金属窒化物が好ましく、これらを一種又は二種以上を組合わせて用いることができる。金属酸化物及び／又は金属窒化物の無機絶縁層の厚さは絶縁性を維持する上で $10 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ であるのが好ましい。金属酸化物及び／又は金属窒化物の絶縁層を製膜する方法は限定的でなく、蒸着法、スパッタリング法、CVD法等の乾式法や、ゾルーゲル法等の湿式法、又は金属酸化物及び／又は金属窒化物の粒子を溶剤に分散し塗布する方法等を利用することができる。

#### 【0048】

熱線膨張係数が $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下のプラスチック材料としては、特にポリイミドや液晶ポリマーが好ましく用いることができる。これらのプラスチック材料

の性質等の詳細については「プラスチック・データブック」（旭化成アミダス（株）「プラスチック」編集部編）等に記載されている。ポリイミド等を絶縁層として用いる場合にはポリイミド等のシートとアルミ箔を積層するのが好ましい。ポリイミド等のシートの厚さは、可撓性やハンドリングのし易さの観点から、 $10\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ であるのが好ましい。

#### 【0049】

絶縁層は金属箔の片面だけに設けてもよいが、両面に設けてもよい。両面に設ける場合、両面とも金属酸化物及び／又は金属窒化物であってもよく、また両面ともポリイミドのようなプラスチック絶縁層であってもよい。また一方の片面が金属酸化物及び／又は金属窒化物からなる絶縁層であり、他方の片面がポリイミドシート絶縁層であってもよい。さらに必要によりハードコート層やアンダーコート層を設けてもよい。

#### 【0050】

基板支持体の電極側の面、電極と反対側の面又はその両方に透湿防止層（ガスバリア層）を設けてもよい。透湿防止層を構成する材料としては窒化ケイ素、酸化ケイ素等の無機物を用いるのが好ましい。透湿防止層は高周波スパッタリング法等により成膜できる。また基板支持体には必要に応じてハードコート層やアンダーコート層を設けてもよい。

#### 【0051】

基板支持体の水分透過率は、発光素子内に水分や酸素の侵入を防ぎ耐久性を向上させる上で、 $0.1\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であるのが好ましく、 $0.05\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であるのがより好ましく、 $0.01\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であるのが特に好ましい。また、同様に酸素透過率は $0.1\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であるのが好ましく、 $0.05\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であるのがより好ましく、 $0.01\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であるのが特に好ましい。水分透過率はJISK7129B法に準拠した方法（主としてMOCON法）により測定できる。酸素透過率はJISK7126B法に準拠した方法（主としてMOCON法）により測定できる。

#### 【0052】

### (3) 電極

#### —透明電極—

透明電極としては、通常、有機層に正孔を供給する陽極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極の中から適宜選択することができる。

透明電極を陰極として機能させることもでき、この場合、背面電極を陽極として機能させるようにすればよい。

#### 【0053】

透明電極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、有機導電性化合物、またはこれらの混合物を好適に挙げられ、陽極として機能させる場合は仕事関数が4.0 eV以上の材料が好ましい。具体例としては、アンチモンやフッ素等をドーパした酸化錫（ATO、FTO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）等の半導性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられる。

#### 【0054】

透明電極は、例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式、などの中から前記材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って前記基板上に形成することができる。例えば、透明電極の材料として、ITOを選択する場合には、該透明電極の形成は、直流あるいは高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等に従って行うことができる。また透明電極の材料として有機導電性化合物を選択する場合には湿式製膜法に従って行うことができる。

#### 【0055】

透明電極の発光素子における形成位置としては、特に制限はなく、該発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、基板支持体上に形成される

のが好ましい。この場合、透明電極は、基板支持体における一方の表面の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。

なお、透明電極のパターニングは、フォトリソグラフィーなどによる化学的エッチング、レーザーなどによる物理的エッチング、マスクを用いた真空蒸着やスパッタ等を、リフトオフ法や印刷法により行うことができる。

#### 【0056】

透明電極の厚みとしては、前記材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常  $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$  であり、 $50\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$  が好ましい。

透明電極の表面抵抗値としては、発熱を抑え、素子の安定性や耐久性を上げるために、 $10^3\Omega/\square$  以下が好ましく、 $10^2\Omega/\square$  以下がより好ましい。

#### 【0057】

透明電極は、無色透明であっても、有色透明であってもよく、該透明電極側から発光を取り出すためには、その透過率としては、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。この透過率は、分光光度計を用いた公知の方法に従って測定することができる。

#### 【0058】

なお、透明電極については、沢田豊監修「透明電極膜の新展開」シーエムシー刊（1999）に詳述があり、これらを本発明に適用することができる。耐熱性の低いプラスチック支持基板を用いる場合は、ITOまたはIZOを使用し、 $150^\circ\text{C}$  以下の低温で製膜した透明電極が好ましい。

#### 【0059】

##### —背面電極—

前背面電極としては、通常、有機層に電子を注入する陰極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極の中から適宜選択することができる。

背面電極を陽極として機能させることもでき、この場合、透明電極を陰極として機能させるようにすればよい。

#### 【0060】

背面電極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、有機電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられ、陰極として機能させる場合には仕事関数が  $4.5\text{ eV}$  以下のものが好ましい。具体例としてはアルカリ金属（たとえば、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Cs}$  等）、アルカリ土類金属（たとえば  $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$  等）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム－カリウム合金、リチウム－アルミニウム合金、マグネシウム－銀合金、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレンビニレンやそれらのイオンドープ化合物などの有機電気伝導性化合物などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点からは、2 種以上を好適に併用することができる。

これらの中でも、電子注入性の点で、アルカリ金属やアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性に優れる点で、アルミニウムを主体とする材料が好ましい。

アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、又はアルミニウムと  $0.01 \sim 10$  質量%のアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属との合金若しくは混合物（例えば、リチウム－アルミニウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金など）を言う。

なお、背面電極の材料については、特開平 2-15595 号公報、特開平 5-121172 号公報に詳述されている。

#### 【0061】

背面電極の形成法は、特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式、などの中から前記材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って基板支持体上に形成することができる。例えば、背面電極の材料として、金属等を選択する場合には、その 1 種又は 2 種以上を同時又は順次にスパッタ法等に従って行うことができる。

なお、透明電極のパターニングは、フォトリソグラフィーなどによる化学的エッチング、レーザーなどによる物理的エッチング、マスクを用いた真空蒸着やスパッタ等を、リフトオフ法や印刷法により行うことができる。



**【 0 0 6 2 】**

背面電極の形成位置としては、特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、有機層上に形成されるのが好ましい。この場合、背面電極は、有機層上の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。

また、背面電極と有機層との間にアルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物等による誘電体層を 0. 1 ~ 5 nm の厚みで挿入しても電子注入性を良化させる観点から好ましい。なお、該誘電体層は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により形成することができる。

**【 0 0 6 3 】**

背面電極の厚みとしては、前記材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常 1 0 nm ~ 5  $\mu$  m であり、5 0 nm ~ 1  $\mu$  m が好ましい。

背面電極は、透明であってもよいし、不透明であってもよい。なお、透明な背面電極は、前記背面電極の材料を 1 ~ 1 0 nm の厚みに薄く製膜し、更に I T O や I Z O 等の透明な導電性材料を積層することにより形成することができる。

**【 0 0 6 4 】****( 4 ) その他の層**

有機 E L 素子を構成する層として、発光性能の劣化を防止するために保護層や封止層を設けるのが好ましい。

**【 0 0 6 5 】****( a ) 保護層**

保護層としては、特開平 7 - 8 5 9 7 4 号公報、同 7 - 1 9 2 8 6 6 号公報、同 8 - 2 2 8 9 1 号公報、同 1 0 - 2 7 5 6 8 2 号公報、同 1 0 - 1 0 6 7 4 6 号公報等に記載のものが挙げられる。

保護層は有機薄膜素子の最上面に形成する。ここで最上面とは、例えば基板支持体、透明電極、有機層及び背面電極をこの順に積層する場合には背面電極の外側表面を指し、また例えば基板支持体、背面電極、有機層及び透明電極をこの順に積層する場合には透明電極の外側表面を指す。

保護層の形状、大きさ、厚さ等は特に限定的でない。保護層をなす材料は、水分や酸素等の有機薄膜素子を劣化させ得るものが素子内に侵入又は透過するのを抑制する機能を有しているものであれば特に限定されず、例えば一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、一酸化ゲルマニウム、二酸化ゲルマニウム等が使用できる。

保護層の形成方法は特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシ法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等が適用できる。

### 【0066】

#### (b) 封止層

有機EL素子内部に水分や酸素の侵入を防止するための封止層を設けるのが好ましい。

封止層を形成する材料としては、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとの共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン又はジクロロジフルオロエチレンと他のモノマーとの共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質、金属（In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等）、金属酸化物（MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等）、金属フッ化物（MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等）、液状フッ素化炭素（パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等）、液状フッ素化炭素に水分や酸素の吸着剤を分散させたもの等が使用可能である。

### 【0067】

外部からの水分や酸素を遮断する目的で、有機層を封止板、封止容器等の封止部材により封止してもよい。封止部材を背面電極側のみに設置しても、有機層を含む積層体全体を封止部材で覆ってもよく、有機層を封止でき外部の空気を遮断することができれば、封止部材の形状、大きさ、厚さ等は特に限定されない。封

止部材に用いる材料としては、ガラス、ステンレススチール、金属（アルミニウム等）、プラスチック（ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート等）、セラミック等が使用できる。

封止部材を積層体に設置する際には、適宜封止剤（接着剤）を用いてもよい。積層体全体を封止部材で覆う場合は、封止剤を用いずに封止部材どうしを熱融着してもよい。封止剤としては紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、二液型硬化樹脂等が使用可能である。

さらに封止容器と有機 E L 素子との間の空間に水分吸収剤又は不活性液体を挿入してもよい。水分吸収剤は特に限定されず、具体例としては酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化リン、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、酸化マグネシウム等が挙げられる。不活性液体としてはパラフィン類、流動パラフィン類、フッ素系溶剤（パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等）、塩素系溶剤、シリコンオイル類等が使用可能である。

### 【0068】

#### （5）有機 E L 素子の駆動

本実施形態の有機 E L 素子は、陽極と陰極との間に直流電圧（必要に応じて交流成分を含んでもよい）（通常 2 V ～ 4 0 V）、又は直流電流を印加することにより、発光させることができる。発光素子の駆動方法については、特開平 2 - 1 4 8 6 8 7 号公報、同 6 - 3 0 1 3 5 5 号公報、同 5 - 2 9 0 8 0 号公報、同 7 - 1 3 4 5 5 8 号公報、同 8 - 2 3 4 6 8 5 号公報、同 8 - 2 4 1 0 4 7 号公報、米国特許 5 8 2 8 4 2 9 号公報、同 6 0 2 3 3 0 8 号公報、日本特許第 2 7 8 4 6 1 5 号公報等に記載の方法を利用することができる。

### 【0069】

#### 【実施例】

本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

## 【0070】

## (実施例1)

ガラス基板上に発光性化合物のピレン (p y r e n e) からなる膜をスピニングにより、厚さ約  $1\ \mu\text{m}$  で形成し、フォトリソグラフィーにより塗膜に  $100\ \mu\text{m}$  ピッチの格子状の溝を形成した。この際、溝の線幅は約  $10\ \mu\text{m}$  とした。また、溝を設けなかった試料も作製した。両試料に紫外線 ( $254\ \text{nm}$ ) を照射して励起・発光させ、トプコン社製分光輝度計 SR-3 にて光束 ( $1\ \text{m}$ ) を測定した。その結果、溝を設けた素子では、溝のない素子に比べて、約 1.3 倍の光束増加が観察された。

## 【0071】

## (実施例2) - 多色有機層の剥離転写法によるパターンニング -

## (単色フィルムの作製)

下記組成の3種類のRGBインク (発光材料) をダイコータにより、厚み  $6\ \mu\text{m}$  のPET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム (仮支持体) 表面に幅  $1\ \text{m}$ 、塗布速度  $20\ \text{m}/\text{min}$  で塗布し、乾燥することにより、3種類の単色転写材料を作製した。各発光層用インクの塗布厚みは、乾燥状態で約  $50\ \text{nm}$  となるように調整した。

## 【0072】

## (1) 赤発光層用インク組成

- ・ BTIrQ (ビス (2-フェニルベンゾチアゾール) イリジウム 8-ハイドロキシキノレート) 1 質量部
- ・ PVK (N-ビニルカルバゾール) 40 質量部
- ・ PBD (2-4'-t-ブチルフェニル) - 5-(4''-(フェニル)フェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール) 12 質量部
- ・ 1, 2-ジクロロエタン 3200 質量部

## 【0073】

## (2) 緑発光層用インク組成

- ・ Ir (ppy)<sub>3</sub> 1 質量部
- ・ PVK 40 質量部

・ PBD

12 質量部

・ 1, 2-ジクロロエタン

3200 質量部

【0074】

(3) 青発光層用インク組成

・ Pt(ppy)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

1 質量部

・ PVK

40 質量部

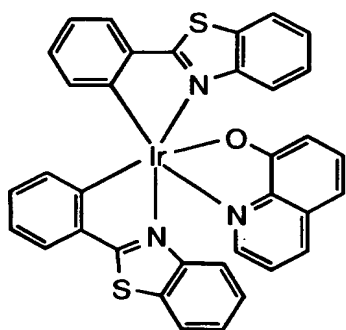
・ 1, 2-ジクロロエタン

3200 質量部

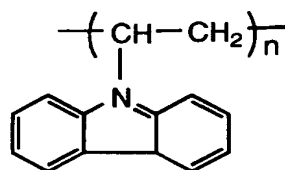
【0075】

【化1】

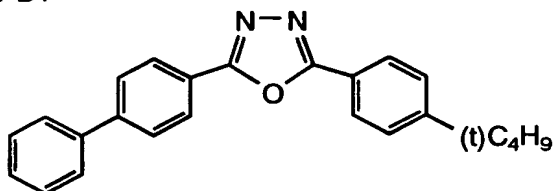
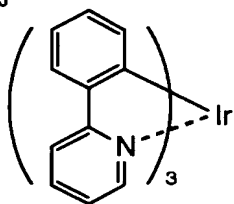
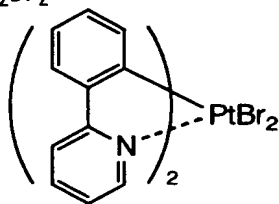
BTIrQ



PVK



PBT

Ir(ppy)<sub>3</sub>Pt(ppy)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

【0076】

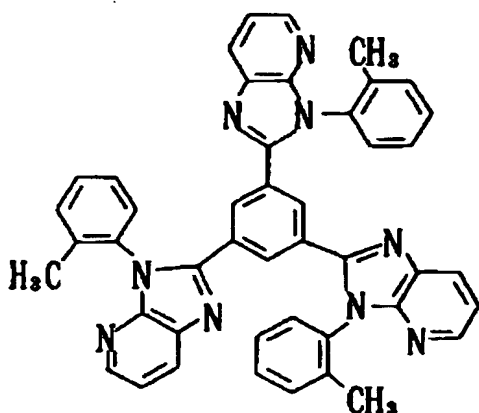
(基板Aの作製)

厚さ  $50\text{ }\mu\text{m}$  のポリイミドフィルム (UPILEX-50S、宇部興産製) を洗浄容器に入れ、イソプロピルアルコール (IPA) により洗浄した後、酸素プラズマ処理を行った。ポリイミドフィルムの酸素プラズマ処理を行った片面上に、約  $0.1\text{ mPa}$  の減圧雰囲気中で Al を蒸着し、膜厚  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  の電極を形成した。更に誘電体層として、LiF を Al 層と同パターンで蒸着し、膜厚  $3\text{ nm}$  とした。Al 電極よりアルミニウムのリード線を結線し、積層構造体を形成した。次に、約  $0.1\text{ mPa}$  の減圧雰囲気中で下記構造式を有する電子輸送性化合物を蒸着し、厚さ  $9\text{ nm}$  の電子輸送性層を LiF 上に形成した。

【0077】

【化2】

電子輸送性化合物



【0078】

次いで、電子輸送性層上に、3種類の上記単色転写材料を用いて、多色パターンを前述した図3に示す転写工程により転写し、図4に示したマトリクス状のRGB3色のカラーインク層によるパターン22a、22b、22cを形成した。この際、画素サイズは、3色ともに  $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$  とし、画素間隔 (画素と画素の間の空隙長) を  $0\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$  の範囲で変えた。こうしてカラーパターンを形成した基板Aを作製した。

この際、転写方式としては、押圧手段と加熱手段とを併用した転写方式を採用した。また、押圧部材30として、例えば、フラット版などを用いることによりバッチ方式で多色パターンシートを製造することも可能であるが、押圧部材30

としては表面に所定パターンの凸部が形成されたパターンニングロールを用い、パターンニングロールと対向ロールとからなる転写手段を用いて、連続工程として多色パターンシートを製造した。

### 【0079】

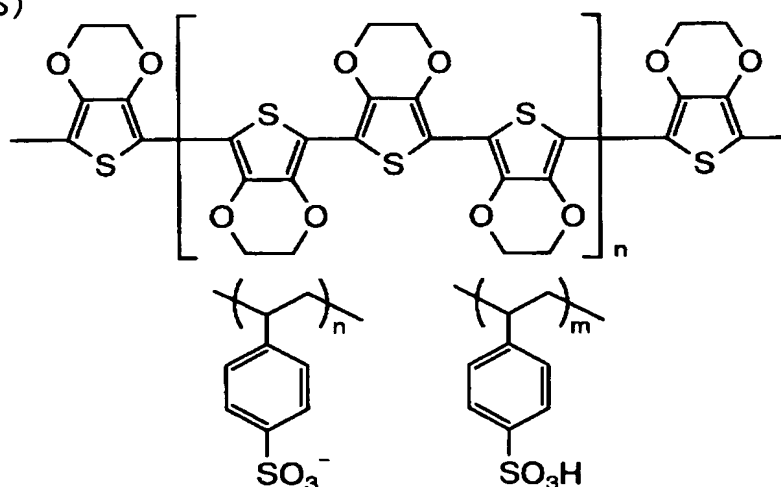
(透明基板Bの作製)

厚さ0.7mmのガラス板を用い、この基板支持体を真空チャンバー内に導入し、 $\text{SnO}_2$ 含有率が10質量%のITOターゲット（インジウム：錫＝95：5（モル比））を用いて、DCマグネトロンスパッタリング（条件：基板支持体の温度250℃、酸素圧 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ）により、厚さ0.2 $\mu\text{m}$ のITO薄膜からなる透明電極を形成した。ITO薄膜の表面抵抗は $10 \Omega / \text{cm}^2$ であった。透明電極（ITO）より、アルミニウムのリード線を結線し、積層構造体を形成した。透明電極を形成したガラス板を洗浄容器に入れ、イソプロピルアルコール（IPA）により洗浄した後、酸素プラズマ処理を行った。処理した透明電極の表面に、Baytron P（PEDOT-PSS水分散物（ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホン酸ドーパ体）／バイエル社製）を2000rpm、60秒でスピンコートした後、100℃で1時間真空乾燥し、厚さ100nmのホール輸送性層を形成した。

### 【0080】

【化3】

(PEDOT-PSS)



### 【0081】

### (多色有機EL素子の作製と評価)

多色パターンを形成した基板Aとホール輸送性層を形成した透明基板Bとを、電極同士が有機層を挟んで対面するように重ね合せ、一对の熱ローラーを用い160℃、0.3MPa、0.05m/minで加熱・加圧し、貼り合せ、多色有機EL素子を作製した。

作製した素子につき、トプコン社製分光輝度計SR-3にて発光効率を(1m/W)を計測した。その結果、画素間隔を開けた素子では、開けていない素子に比べて、最大約1.2倍の発光効率向上が観察された。なお、発光効率向上の効果は画素間隔が約10μm以上のときに得られた。

### 【0082】

#### 【発明の効果】

以上に述べたように、本発明によれば、発光層に発光領域より屈折率が低く、発光領域との境界面が電極との界面に対し平行でないような低屈折領域を設けることで、導波光の光取り出し効率を上げ、自発光素子の発光効率を向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 発光層に低屈折領域を設けた本発明の発光素子における発光層から放射された光の経路を模式的に示す図である。

【図2】 本発明の発光素子の例を示す概略図である。

【図3】 本発明の発光素子の例を示す概略図である。

【図4】 微細パターン状有機層の製造方法の一実施形態を示す工程図である。

【図5】 実施例の多色有機EL素子の発光層(画素)パターンを示す図である。

【図6】 従来の有機EL素子の発光層から放射された光の経路を示す図である。

#### 【符号の説明】

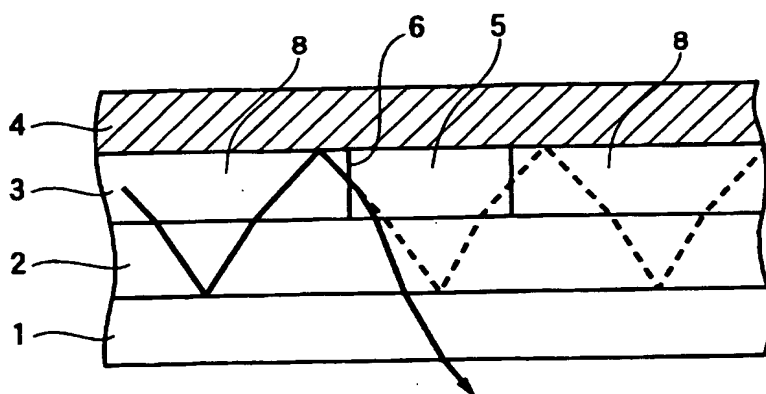
- 1 透明基板
- 2 透明電極



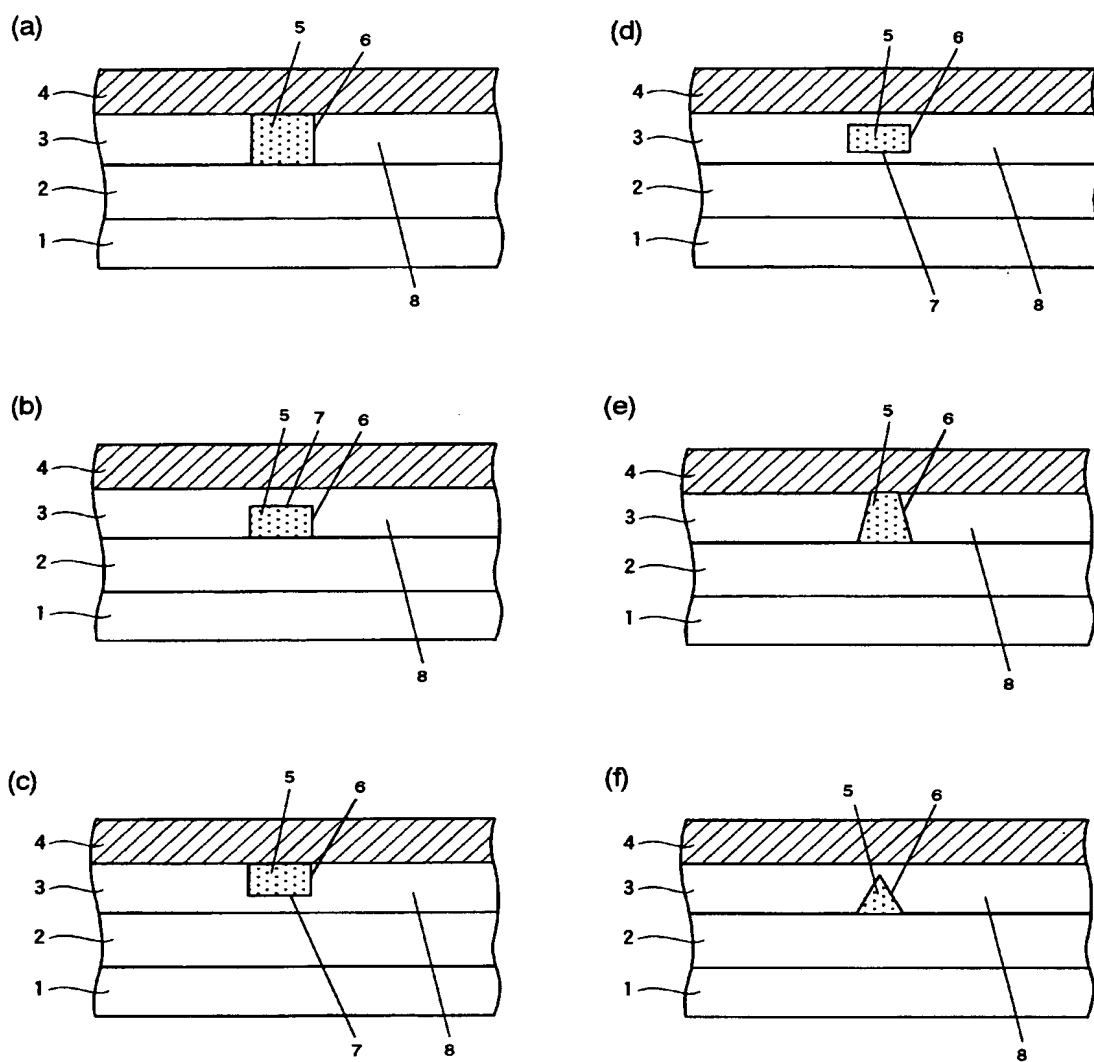
- 3 有機層，発光層
- 4 背面電極
- 5 低屈折率領域
- 6 発光領域と低屈折率領域との境界面（電極との界面に対し平行でない）
- 7 発光領域と低屈折率領域との境界面（電極との界面に対し平行）
- 8 発光領域
- L a，L b，L c 発光層から放射された光
- 1 0 仮支持体
- 1 1 a，1 1 b，1 1 c 転写材料
- 1 2 a，1 2 b，1 2 c 有機層
- 1 3 a 裏面
- 2 0 基板
- 2 1 a，2 1 b，2 1 c，2 2 a，2 2 b，2 2 c パターン
- 2 2 基板
- 2 3 凸部
- 3 0 押圧部材

【書類名】 図面

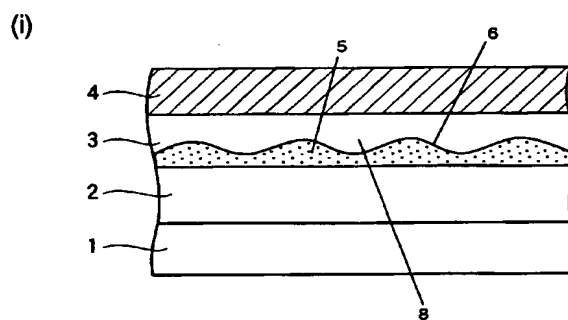
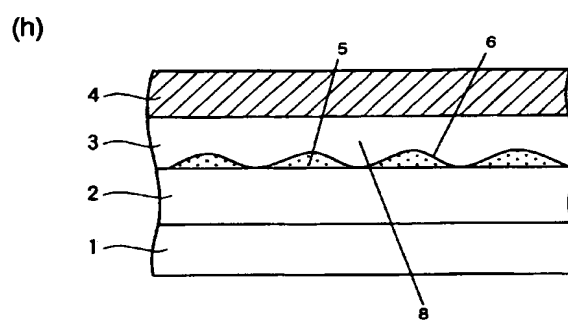
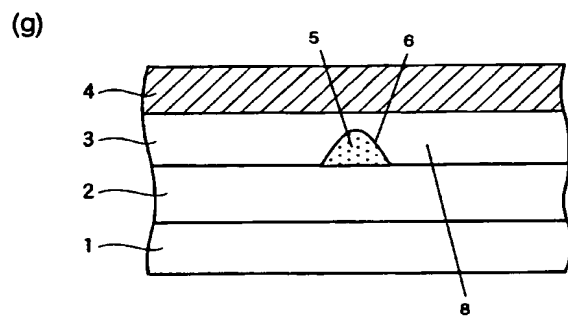
【図 1】



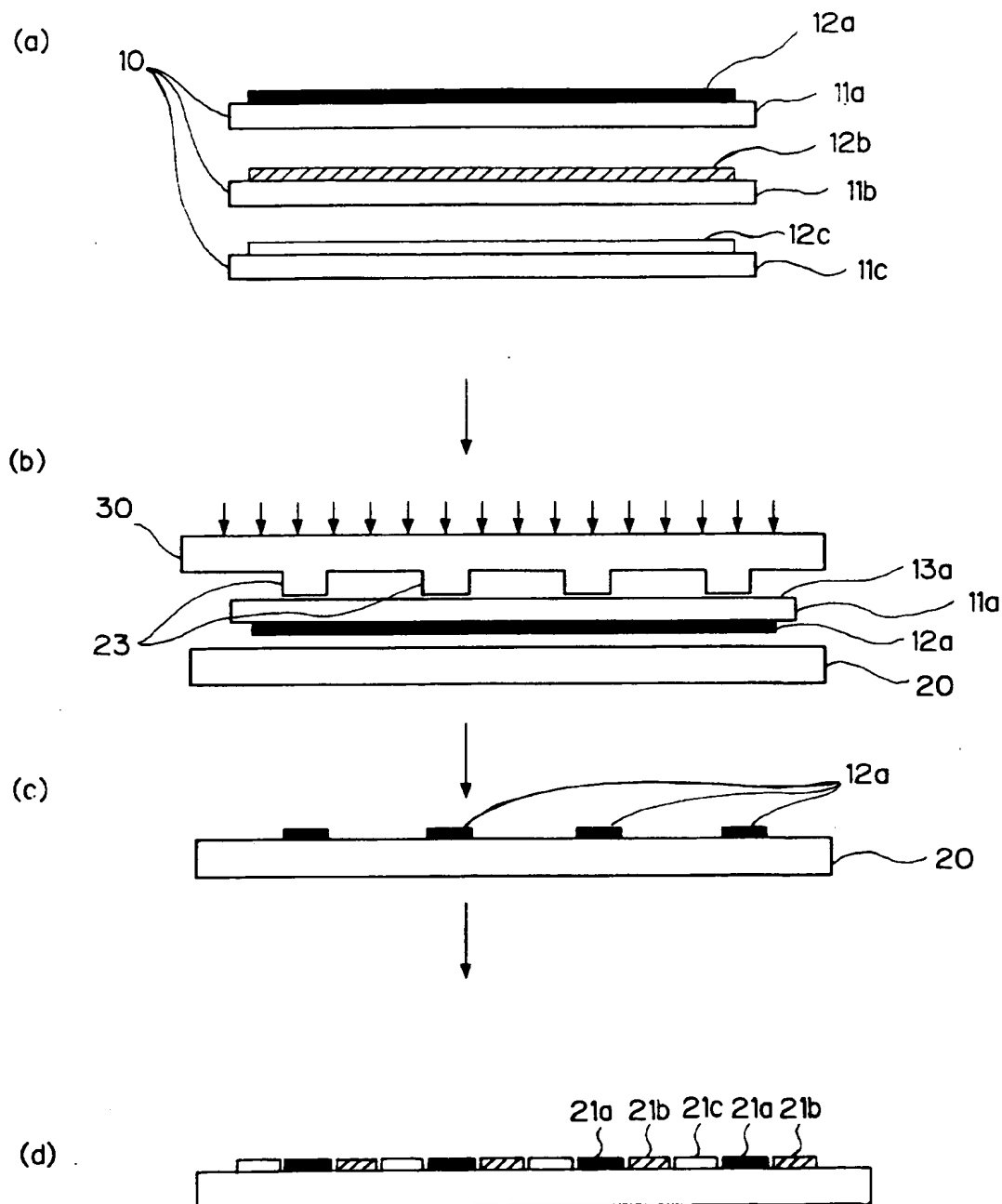
【図 2】



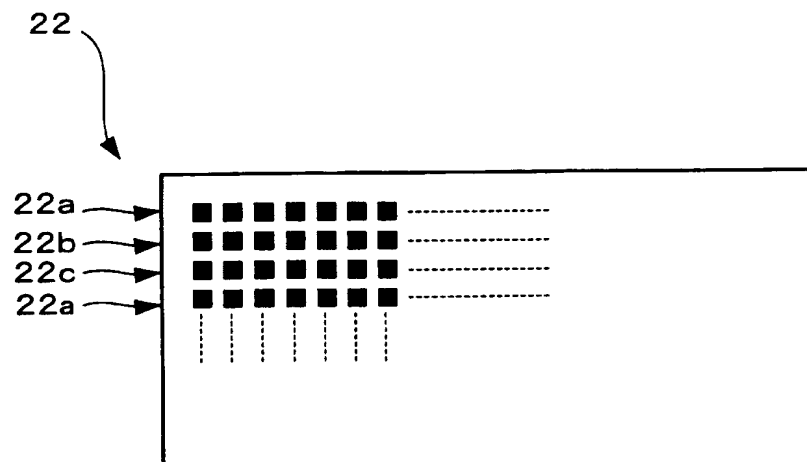
【図 3】



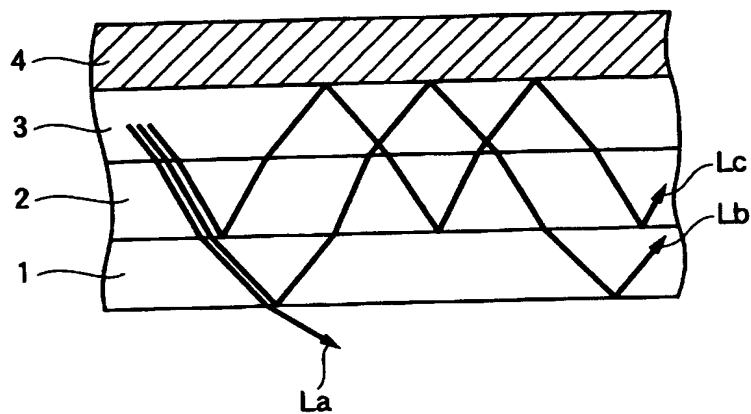
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光部位の屈折率が空気の屈折率よりも高い自発光素子で、光取り出し効率に優れる発光素子を提供すること。

【解決手段】 一対の電極間に発光層が挟持された発光素子であって、発光層が、発光材料を含み空気より高い屈折率を有する発光領域と発光領域より低い屈折率を有する低屈折率領域とを含有することからなり、発光領域と低屈折率領域との境界面が電極との界面に対し平行でない部分を少なくとも有する発光素子。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 8 5 8 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社